Aus dem landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.

Über Azo-Farbstoffe aus der Pyridinreihe.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Apotheker **Reinhold Baumert,**

Assistent am land.-techn. Institut d. Kgl. Universität.

Sonnabend, den 2. Juni 1906, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina.

Vortrag:

Über die Zuckerfabrikation auf Cuba

und

Promotion.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1906.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. **A. Ladenburg**.

Meinem lieben Vetter

Georg Baumert

gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse an derselben, sowie für sein stetes Wohlwollen ehrerbietigst zu danken.

Dem Assistenten des land.-techn. Instituts

Herrn Dr. K. Bartsch

spreche ich ebenfalls für Förderung meines Wissens, sowie für die Ratschläge bei Ausführung meiner Arbeit, meinen besten Dank aus.

Die Kunst Gewebe zu färben, ist so alt wie die Geschichte. Im Altertum waren es die Phönicier, die ein Purpur herzustellen wussten, wie es seitdem nie wieder erreicht worden ist. Zahlreiche vegetabilische Stoffe dienten darauf der Färberei. Im 16. Jahrhundert kam von Indien der Indigo, von Amerika das Blauholz zu uns. Im 18. Jahrhundert wurde die Kunst der Türkischrotfärberei mit Hilfe der Krappwurzel erfunden. Bis um die Mitte des vorigen Jahrhunderts war man fast ausschliesslich auf die Verwendung animalischer oder vegetabilischer Farbstoffe angewiesen. Eine grosse Umwandlung erfuhr die Färberei durch die Erfindung künstlicher organischer Farbmittel. Das Ausgangsprodukt für die Darstellung dieser Körper haben bis jetzt fast ausschliesslich die Produkte der trockenen Destillation geliefert, besonders der bei der Gasfabrikation abfallende Steinkohlenteer. Das Verdienst, die ersten künstlichen Farbstoffe dargestellt zu haben, verdient von Reichenbach. (Pittakal aus Holzteer 1832) und Runge (Rosolsäure aus Steinkohlenteer 1834)[1]): Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet. Der erste zur technischen Verwendung kommende Farbstoff war das Mauvein, 1856 von Perkin entdeckt[2]), der es durch Behandeln von unreinem Anilin mit sauren Oxydationsmitteln erhielt. Seitdem hat sich die Zahl der künstlichen Farbstoffe ungeheuer ver-

---

[1]) Runge, Pogg. Ann. 31, p. 65 u. 512.
[2]) Perkin, Jahresber. 1859—63.

mehrt. Ihren Triumph feierten die Anilinfarben auf der internationalen Ausstellung zu London 1862. In dem Berichte[1]), den Hofmann als Sekretär der Jury über die Ausstellung erstattete, gibt er eine kurze Geschichte der Anilinfarben und schreibt über die Ausstellung u. a.:

„Da sieht man Scharlache von der intensivesten Leuchtkraft, Purpur von mehr als tyrischer Pracht, Blau vom lichtesten Azur bis zum tiefsten Kobalt. Daneben das zarte Rosa, durch eine Reihe fast unmerklicher Nüancen übergehend bis zum sattesten Rot. Alle diese Farben von wunderbarer Schönheit entstehen durch noch wunderbarere chemische Umwandlung aus einem und dem nämlichen Ausgangsmaterial, aus dem ekelhaften Teer."

Im Jahre 1876 stellte O. N. Witt[2]) eine ausführliche Theorie über das Wesen der Farbstoffe auf. Demnach ist die Farbstoffnatur eines Körpers bedingt durch die Anwesenheit einzelner Atomgruppen, welche man als Chromophore bezeichnet. Körper, die das Chromophor enthalten, nennt man Chromogene; letztere bilden noch keinen eigentlichen Farbstoff; für die Erzeugung eines solchen ist der Eintritt von Gruppen erforderlich, die dem Körper saure oder basische Eigenschaften verleihen. Man muss zwischen gefärbten Körpern und Farbstoffen unterscheiden. Letztere sind nur solche Stoffe, die ausser ihrer Färbung die Eigenschaft des Färbens besitzen. Diese kommt besonders Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter besitzen.

Gewisse Beobachtungen zeigen, dass die Verbindungen der Farbstoffe mit der tierischen Faser salzartige sind, in welchen letztere die Rolle einer Säure bezüglich Base spielt. Nicht besonders präparierte Baumwolle färben diese Farbstoffe in der Regel nicht an. Man nennt sie daher adjektive Farbstoffe. Schwieriger zu erklären ist

[1]) International exhibition London 1862 reports by the juries Class. II. Sect. A. chemical Produkts and Prozesses.

[2]) Ber. IX. 522.

die Eigenschaft einiger natürlicher Farbstoffe, sowie vieler Azo-Farbstoffe, sich mit der Pflanzenfaser direkt zu verbinden. Verschiedene Tetrazo-Farbstoffe fixieren sich in Form der Salze ihrer Sulfo-Säuren direkt auf ungebeizter Baumwolle; diese nennt man substantive Farbstoffe. Der Umstand, dass sich diese Tatsache durch die oben entwickelte chemische Färbe-Theorie nicht erklären lässt, veranlasst viele, den Färbeprozess als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen. Witt[1]) fasst die Färbung der Faser als eine starre Lösung auf, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in einem erstarrten Glasfluss und vergleicht das Entfärbtwerden einer Farbstofflösung durch einen sich färbenden Wollstrang mit dem Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit Aether. In neuerer Zeit[2]) hat Biltz Versuche angestellt, die zeigen, dass sich gewisse Farbstoffe zur Faser verhalten wie einige Colloide, die beim Zusammengiessen ihrer Lösungen unlösliche Niederschläge liefern.

Bei einer näheren Betrachtung der Gruppen, welche als Chromophore wirken, sehen wir, dass dieselben in den meisten Fällen aus mehrwertigen Atomgruppen bestehen. Man kann im allgemeinen die Regel aufstellen, dass eine chromophore Gruppe stets am wirksamsten ist, wenn sie in einem möglichst kohlenstoffreichen Atomkomplexe steht. Der Aethylenrest = C = C = besitzt für gewöhnlich nicht die Wirkung eines Chromophors; diese kommt z. B. zur Wirkung, wenn er zwischen zwei Diphenylgruppen steht, wie beim Biphenyläthen[3]). In kohlenstoffarmen Komplexen kommen selbst die stärksten Chromophore nicht als solche zur Wirkung. Daher findet man gefärbte Kohlenstoffverbindungen in der Fettreihe nur vereinzelt; sie gehören fast ausschliesslich der aromatischen Reihe an. Wie schon erwähnt, sind die meisten

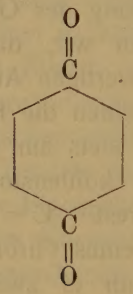
---

[1]) Färberztg. 1890–91 Heft 1.
[2]) Ber. XXXVII 1095, 1766 XXXVIII, 2863 4143.
[3]) Gräbe, Ber. XXV, 3146.

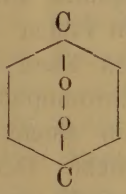
chromophoren Gruppen mehrwertig. Als einwertiges Chromophor steht fast vereinzelt die Nitrogruppe da. Diese ist aber für sich allein kaum imstande, einen Kohlenwasserstoff zu färben. Es ist dazu die Gegenwart eines salzbildenden Radikals nötig, welches vielleicht mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bildet. Die Ketongruppe C = O ist namentlich, wenn sie, wie in den Chinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigeten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwertige Elemente wie durch Schwefel, oder durch zwei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs ersetzt werden. Es entstehen dann die Gruppen = C = S und C = N —.

Dem Typus der Doppetketone (Ortho- und Parachinone) lässt sich eine grosse Anzahl von Farbstoffen unterordnen, wenn man die heute über die Chinone herrschende allgemeine Ansicht gelten lässt, d. h. die untenstehende Formel 1 der Formel 2 vorzieht.

1

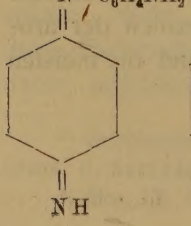


2

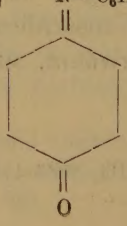


Dann muss auch die Formelschreibweise einer grossen Anzahl von Farbstoffen geändert werden, z. B.:

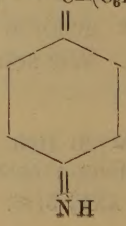
Indamin



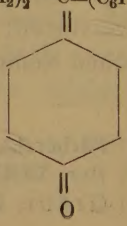
Indophenol



Rosanilin

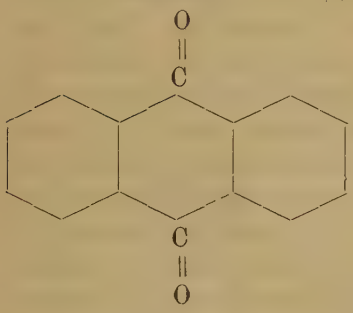


Rosolsäure

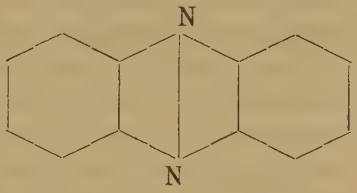


Den Parachinonen sind in mancher Beziehung analog die Azine; diese Analogie tritt besonders hervor, wenn man das einfachste aromatische Azin, das Phenazin mit dem Antrachinon vergleicht:

Antrachinon.



Phenazin.



In einigen andern Farbstoffen muss der Lactonring — O — C = O angenommen werden, in welchem ebenfalls wieder die Sauerstoffatome durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt werden können (Indigofarbstoffe). Auf alle Chromophore und Chromogene hier einzugehen, würde zu weit führen. Ueberblickt man die Konstitution der behandelten Chromogene, so findet man, dass die meisten derselben das Chromophor in einem geschlossenen Ring als eine Gruppe enthalten, die sich von den übrigen Gliedern durch Valenz und Bindung wesentlich unterscheidet. Es bleibt noch übrig, die anfangs erwähnten salzbildenden Gruppen einer Betrachtung zu unterziehen. Einige saure Radikale, wie z. B. die Sulfogruppe und die Karboxylgruppe sind imstande, einem Chromogen saure Eigenschaften zu verleihen, ohne die Färbung desselben zu beeinflussen. Derartige Körper zeigen dann das Verhalten von sauren Farbstoffen und der eingetretene Säurerest vermittelt die Vereinigung mit der Faser. Ganz anders ist der Einfluss der Hydroxyl- sowie der Amidogruppe. Diese erteilen zwar dem Körper auch saure oder basische Eigenschaften, aber durch ihren Eintritt

wird die Färbung des Körpers meist gesteigert, häufig sogar erst hervorgerufen. Während man die Radikale der ersteren Kategorie einfach als Salzbildner bezeichnen darf, nennt man die letzteren nach Witt[1]) Auxochrome.

Eine vorher nicht erwähnte Klasse der Farbstoffe, zu deren Kenntnis die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefert, die Azofarbstoffe, lassen sich ebenfalls auf Grund ihrer weiter unten besprochenen Tautomerie mit den Hydrazonen dem Chinontypus einreihen. Das Ausgangsprodukt für die Darstellung dieser Farbstoffe bilden die Diazoverbindungen. Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch diese in Alkohol übergeführt, ohne dass ein Zwischenprodukt entstände:

$$C_2H_5NH_2 + NOOH = C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$

Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung erleiden, aber es entstehen wohl charakterisierte Zwischenprodukte, die sog. Diazoverbindungen. Piria[2]) ist der erste, der durch Anwendung von salpetriger Säure zu wertvollen Umsetzungen gekommen ist. Es gelang ihm mit ihrer Hülfe, Asparaginsäure in Aepfelsäure überzuführen:

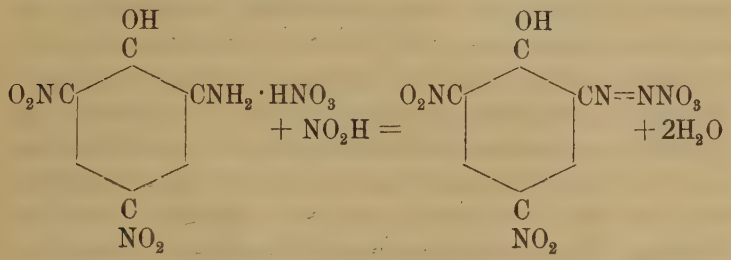
$$\begin{array}{l} CH\!<\!\begin{array}{l}NH_2\\COOH\end{array} \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} + NO_2H = \begin{array}{l} CH\!<\!\begin{array}{l}OH\\COON\end{array} \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} + N_2 + H_2O$$

Nach ihm hat besonders Strecker[3]) aus vielen Amiden die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten. Ganahl[4]) hat als Erster bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin die Bildung eines stickstoffreicheren

---

[1]) Ber. XXI, 325.
[2]) Ann. 68, 349.
[3]) Ann. 68, 54.
[4]) Ann. 99, 240.

Körpers beobachtet. Gries[1]) gelangte dann bei Einwirkung des Gases auf in Salpetersäure gelöstes m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) zu einem Produkt, welches er, weil es den Charakter des Phenols bewahrte, Diazonitrophenol nannte:



Griess kann man demnach als den Entdecker der Diazoverbindungen betrachten. Er fand sehr bald, dass niedrige Temperatur ein Haupterfordernis beim Diazotieren ist, und die Einwirkung auf freie Amidogruppen eine andere ist, als auf solche, die an eine Säure gebunden sind. Man kann also, wie wir gesehen haben, mittelst salpetriger Säure, bezüglich mit den Gasgemischen, welche sich wie sie verhalten, Diazoverbindungen aus Lösungen von Amidosalzen sehr wohl darstellen. Das Arbeiten nach dieser Methode blieb jedoch immer ziemlich unerfreulich, und die Diazoverbindungen wären gewiss nie zu der gegenwärtigen grossen Bedeutung gelangt, wenn kein besserer Weg zu ihrer Darstellung gefunden worden wäre. Diesen hat Martius[2]) gefunden, indem er das Diazotieren dahin abänderte, dass er nicht mehr in die Lösung des Amidosalzes salpetrigsaures Salz einleitete, sondern zur genügend angesäuerten Lösung desselben die berechnete Menge Natriumnitritlösung fliessen liess. Dabei kommt die salpetrige Säure in statu nascendi zur Wirkung und hierdurch erst ist das Diazotieren zu einer der leicht ausführbaren Operationen geworden. Pabst und Gierard[3])

[1]) Ann. 113, 207.
[2]) Ber. VIII, 1073.
[3]) D.R.P. 6034.

empfehlen Diazoverbindungen aus aromatischen Amidoverbindungen durch Einwirkung der Salpetrigschwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure in krystallisiertem Zustande, Bleikammerkrystalle) oder des aus der Salpetrigschwefelsäure $SO_2 — OH — NO_2$ durch Destillation mit Kochsalz leicht zu erhaltenden Nitroxylchlorids darzustellen. Sie verfahren dabei so, dass sie die Amidoverbindung in Essigsäure lösen und die Lösung mit dampfförmigem Nitroxylchlorid unter Kühlung mit Eis behandeln. Die festen Diazosalze sind sehr leicht zersetzlich und besitzen zum Teil eine kolossale Explosionskraft. Man muss daher bei ihrer Darstellung stets die grösste Vorsicht anwenden. Allgemein brauchbare Methoden zu ihrer Darstellung für Laboratoriumszwecke hat Knoevennagel ausgebildet. Bereits Griess[1]) hat empfohlen die Diazosalze aus den wässrigen Lösungen durch Alkohol und Aether abzuscheiden; am leichtesten gelingt dies bei den salpetersauren Salzen; doch auch bei ihnen sind unbequem grosse Mengen von Alkohol und Aether nötig. Knoevennagel[2]) fand, dass sich feste Diazosalze wie es scheint allgemein darstellen lassen, wenn man mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotiert. Schon zwei Jahrzehnte früher hatte Schmitt mit einer Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol salzsaures Amidophenol diazotiert, also Aethynitrit als Diazotierungsmittel benutzt. Seine Methode blieb indess unbeachtet. Zur Darstellung des festen Diazobenzosulfats z. B. gibt Knoevennagel folgende Vorschrift: man löst 15 gr. Anilin in etwa der 10fachen Menge absoluten Alkohols und versetzt allmählich mit 30 gr. konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung lässt man abkühlen und setzt 20 gr. Amylnitrit zu; während der Diazotierung kühlt man; nach 10—15 Min. scheidet sich Diazobenzolsulfat in Krystallen ab. Dieses ist durch Schlag kaum zum Explodieren zu

---

[1]) Ann. 137, 39.
[2]) Ber. XXIII, 2995.

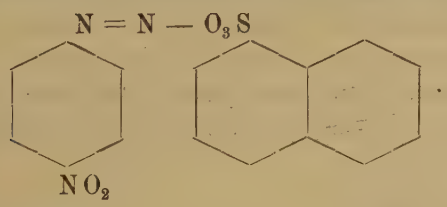
bringen, wodurch es sich vom Nitrat unterscheidet. Knoevennagel gelang es in analoger Weise auch dieses und das Chlorid zu gewinnen.

Die Technik hat die Aufgabe, feste Diazosalze zu gewinnen, in ganz anderer Weise gelöst. Die Leichtigkeit, mit welcher die Diazosalze durch Kuppelung mit geeigneten Körpern Farbstoffe geben, machte es sehr erwünscht, diese Kuppelung erst auf der Faser vorzunehmen. Die Herstellung der Diazolösung, wie sie in vorstehendem geschildert ist, ist für die Färbereien sehr umständlich; es war daher von grossem Interesse, die fertigen Diazosalze den Färbereien so zu liefern, dass sie sie nur wieder in Wasser aufzulösen brauchen.

Becker[1]) zeigte, dass man durch Einwirkung von naphtalinsulfosauren Salzen auf Diazochloride von Benzidin feste Tetrazosalze des Benzidins und Tolidins erhält, die getrocknet noch monatelang den Charakter von Diazoverbindungen zeigen. Die Bildungsgleichung der Körper ist folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N_2Cl \\ | \\ C_6H_4N_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} C_{10}H_7SO_3Na \\ \\ C_{10}H_7SO_3Na \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4N_2SO_3C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_4N_2SO_3C_{10}H_7 \end{array} + 2\,NaCl$$

Werden diazotierte Monamine so behandelt, so findet durch Naphtalinsulfosäure die Bildung eines festen Salzes nicht immer statt; nur wenn das diazotierte Monamin eine Nitrogruppe enthält, tritt Abscheidung eines Salzes ein. So entsteht durch Umsetzung von salzsaurem Diazo-p-nitrobenzol mit α-naphtalinsulfosaurem Natrium das äusserst beständige α-naphtalinsulfosaure Diazonitrobenzol.



[1]) D.R.P. 81039.
[2]) D.R.P. 92237.

Endlich fand Becker[1]), dass sich die Diazonitrobenzolsalze dieser Säure in sehr einfacher Weise darstellen lassen, indem man in die Lösung der Schmelze, welche man bei der Herstellung der Naphtalinmonosulfosäure erhalten hat, Nitranilin einträgt und dann unter Kühlung eine konzentrierte Nitritlösung zufliessen lässt. Beim Rühren verschwinden die Krystalle von schwefelsaurem Nitranilin bald, worauf das naphtalinsulfosaure Diazo-p-Nitrobenzol ausfällt.

Ausserdem hat man die Diazoverbindungen dadurch in eine versandfähige Form[2]) gebracht, dass man die Diazotierung bei Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure ausführt. Eine so bereitete Lösung zeigt auch bei höherer Temperatur eine ziemliche Beständigkeit, welche ein Eindampfen gestattet. Die filtrierte Diazolösung wird in einem Vakuumapparat aus Blei oder Kupfer bei einer 45 Grad nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Wenn die Masse bis zur Syrupdicke oder Teigform gebracht ist, wird sie mit der genügenden Menge wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie in Form eines trocknen Pulvers erhalten wird. Ein Nachteil der mit Naphtalinmonosulfosäure hergestellten Präparate besteht darin, dass sie nicht löslich genug sind. Es wurde gefunden[3]), dass sich mit Naphtalindisulfosäure leichtlöslichere Präperate erzielen liessen. Die Herstellung geschieht in der Weise, dass man zu dem pulverisierten naphtalindisulfosaurem Natrium die berechnete Menge konzentrierte Diazosulfatlösung fügt. Das anfangs dünnflüssige Gemisch erstarrt bald zu einem Brei. Dieser wird bei niederer Temperatur oder im Vacuum getrocknet. Auch Doppelsalze von Diazosalzen mit Zinnchlorid und Zinkchlorid werden als feste Körper in den Handel gebracht. Ein Nachteil aller

---

[1]) D.R.P. 89998.
[2]) D.R.P. 85387.
[3]) D.R.P. 94280.

dieser beschriebenen festen Salze besteht darin, dass sie häufig nicht klarlöslich sind. Zu sehr brauchbaren Verbindungen gelangt man nach dem folgenden Verfahren[1]): Man diazotiert die Lösung der Basen in konzentrierter Schwefelsäure mit gasförmiger salpetriger Säure und fügt dann eine der Schwefelsäure äquivalente Menge von neutralem Sulfat zu. Die Masse erstarrt in kurzer Zeit, wird in Stücke zerschlagen, die vollkommen klar löslich und unempfindlich gegen Schlag und Hitze sind.

Die Reaktionsfähigkeit der Diazokörper ist eine sehr grosse. Bekannt ist ihre leichte Ueberführbarkeit in Phenole und Kohlenwasserstoffe beim Erwärmen der Salze mit Wasser bezügl. Alkohol; ferner der leichte Ersatz der Diazogruppe durch Chlor, Brom, Cyan beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit der entsprechenden Kupferverbindung und verschiedene andere Umsetzungen. Weniger bekannt ist eine allgemeine, von Hirsch[2]) aufgefundene Eigenschaft der Diazokörper, sich mit Phenol aus der wässrigen Lösung ausschütteln zu lassen und sich dann gleich in bestimmter Richtung weiter verarbeiten zu lassen. Durch das Ausschütteln erhält man eine Lösung, die man als eine lose Verbindung zwischen Diazokörper und Phenol ansieht z. B.

$$C_6H_5 - N = N - OC_6H_5$$

Erhitzt man diese und unterwirft man sie dann der fraktionierten Destillation, so erhält man das überschüssige Phenol zurück, daneben verschiedene isomere Verbindungen; aus Diazobenzol z. B. hauptsächlich Phenyläther

$$C_6H_5OC_6H_5$$

Unsere genauen Kenntnisse von den Diazokörpern stammen besonders von dem grossen Interesse, welches

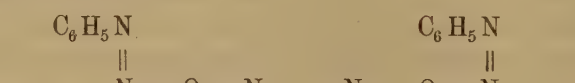
---

[1]) D.R.P. 97933.
[2]) D.RP. 58001.

die Technik an ihnen nimmt; denn sie liefern durch Kuppelung mit den Phenolen und Aminen Farbstoffe, die sogen. Azofarbstoffe. Lässt man auf Diazoverbindungen Alkalien einwirken, so gehen diese in Salze über, in welchen die Diazoverbindung die Rolle einer Säure spielt.

$$C_6H_5N_2Cl + 2NaOH = C_6H_5N_2ONa + NaCl + H_2O$$

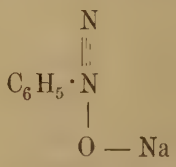
Diese existieren in zwei isomeren Modifikationen, von denen die primär erhaltene sich in alkalischer Lösung mit Phenolen leicht zu Farbstoffen paart, während die durch längere Einwirkung des Alkalis daraus erhaltene isomere Verbindung diese Eigenschaft garnicht oder nur in geringem Masse besitzt. Hantzsch erteilt beiden Salzen dieselbe Konstitution und erklärt deren Verschiedenheit durch Stereoisomerie:



Antidiazoverbindung — Kuppelt nicht.

Syndiazoverbindung — Kuppelt.

Bamberger nimmt an, dass die kuppelungsfähigen Verbindungen Diazoniumsalze sind, z. B.



und dass sich diese durch längere Einwirkung des Alkalis umlagern z. B. in:

$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot ONa$$

Bemerkenswert ist die Tautomerie der Azofarbstoffe mit den Hydrazonen der Chinone und Chinonimide. Diese findet in den nachstehend zusammengestellten Formeln ihren Ausdruck:

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$ Oxyazobenzol.

$C_6H_5 - \overset{H}{\underset{|}{N}} - N = C_6H_4 = O$ Phenylhydrazon.

$C_6H_5 - N = NC_6H_4NH_2$ Amidoazobenzol.

$C_6H_5 - \overset{H}{\underset{|}{N}} - N = C_6H_4 = NH$ Phenylhydrazon d. Chinonimids.

So z. B. bildet sich ein Hydrazon mit α-Naphtochinon und Phenylhydrazin, welchem seiner Entstehung gemäss die folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$C_6H_5 - \overset{H}{\underset{|}{N}} - N = C_{10}H_6 = O$$

Derselbe Körper entsteht aber durch Kuppelung von Diazobenzol mit α-Naphtol und sollte dieser Bildungsweise gemäss wie folgt konstituiert sein:

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6OH$$

Oxyazokörper, welche Hydroxyl zur Azogruppe in der Parastellung enthalten, zeigen das Verhalten wahrer Phenole, während die entsprechenden Orthokörper Eigenschaften besitzen, welche sich besser durch die Hydrazonformel erklären lassen, so sind z. B. die Azofarbstoffe des β-Naphtols, in denen Orthostellung stattfindet, in Alkalien unlöslich, zeigen also keinen Phenolcharakter. Von den Amidoazokörpern verhalten sich nur die Parakörper wie die Amine; sie sind leicht diazotierbar, während dies bei den orthoständigen β-Naphtylaminfarbstoffen nicht der Fall ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Amido- oder Hydroxylgruppe fast immer in die Parastellung tritt, sobald eine solche frei ist. Ist dieselbe besetzt, so wird die Orthostelle in Angriff genommen. Kondensationen in der Metastellung sind bis jetzt nicht beobachtet worden.

Auch Farbstoffe, welche die Diazogruppe — N = N — mehr als einmal enthalten, sind bekannt. Man fasst die-

selben unter dem Namen Tetrazo- oder Disazofarbstoffe zusammen. Nach ihrer Entstehuug und Konstitution teilt man dieselben in verschiedene Gruppen. Die erste enthält 2 Azogruppen und auxochrome Hydroxyl- oder Amidogruppen in einem Benzolkern. Sie entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxy- oder Amidoazokörper. Ein Repräsentant derselben ist das von Griess[1]) entdeckte Phenolbidiazobenzol:

$$C_6H_5 — N = N — C_6H_3OH — N = N — C_6H_5$$

Die zweite Klasse enthält an einem Kern nur die beiden Azogruppen, während sich die Auxochrome in einem andern Kern befinden. Dieselben entstehen durch Diazotieren der Amidoazoverbindungen und Kuppeln der entstandenen Diazoverbindungen mit Phenolen bezüglich Aminen; auch durch partielles Diazotieren von Diaminen und Kuppeln mit Phenolen oder Aminen lassen sie sich darstellen. Als 3. Klasse können die vom Benzidin sich ableitenden Azoverbindungen aufgefasst werden; sie enthalten die beiden Azogruppen in verschiedenen Kernen. Auch Azokörper, welche 3 und 4 Azogruppen enthalten, lassen sich darstellen.

Fast alle Azofarbstoffe geben beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen. Wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azofarbstoffe der konzentrierten Säure gegenüber geltend. Bemerkenswert ist, dass die meisten substituierten Azokörper sich mit derselben Farbe in der Säure lösen, wie der ihnen zu Grunde liegende Azokohlenwasserstoff. In gemischten Azokörpern bewirkt eine vorhandene Sulfogruppe je nach ihrer Stellung interessante Veränderungen. Das Benzolazo-β-Naphtol löst sich z. B. mit rotvioletter Farbe in Schwefelsäure; vermutlich ist diese Farbe dem ihm zu Grunde liegenden Azokörper $C_6H_5 — N_2 — C_{10}H_7$ eigen. Dieselbe wird nicht verändert, wenn ein Sulforest

---

[1]) Ann. 137, 60. Ber. IX, 627.

in das Benzol eintritt. Steht dagegen der Sulforest im Naphtol, so löst sich der Körper mit gelber, der Farbe des Azobenzols, in Schwefelsäure. Diese Erscheinung lässt sich so erklären, dass die Schwefelsäure ihren Einfluss auf ein Stickstoffatom der Azogruppe erstreckt und in dem einen Falle das an Benzol, im anderen das an Naphtalin gebundene N-Atom in Angriff genommen wird. Während nur einige Azoverbindungen durch vorsichtige Hydrierung in die leicht oxydierbaren Hydrazokörper übergeführt werden können, lassen sich sämtliche durch energische Reduktion spalten. Es findet dabei eine völlige Lösung der Stickstoffbindung statt und die Stickstoffatome der Azogruppe werden durch Wasserstoffaufnahme in Amidogruppen übergeführt. Azobenzol zerfällt z. B. in 2 Moleküle Anilin; Amidoazobenzol, in 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Paraphenylendiamin. Diese Spaltung ermöglicht es oft, Azofarbstoffe zu erkennen, bezüglich ihre Konstitution festzustellen. Diese Methode versagt jedoch dann, wenn in dem zu untersuchenden Körper keine freie Hydroxyl- oder Amidogruppe vorhanden ist. Hier bleibt in alkalischer oder neutraler Lösung die Reduktion bei der Bildung des Hydrazokörpers stehen. In saurer Lösung bilden sich mehrere Spaltstücke, wodurch eine Identifizierung des zu untersuchenden Farbstoffes gewöhnlich vereitelt wird. Es hat sich nun[1]) die überraschende Tatsache ergeben, dass beim Behandeln mit starker Salpetersäure eine glatte Zerlegung des Azofarbstoffes gelingt, so dass die zur Herstellung benutzte Diazoverbindung einerseits, die angekuppelte Komponente andererseits als Nitroderivat erhalten wird. Die Spaltung erfolgt in der Weise, dass an Stelle der Azogruppe in dem einen Rest die Nitrogruppe tritt; es ist daher nicht möglich, dass von neuem zwischen der gebildeten Diazoverbindung und dem Reste Kuppelung erfolgt. Die rauchende Salpetersäure kann jedoch bei dieser Spaltung

[1]) Ber. XXXVIII, 3201.

bisweilen dadurch unliebsame Erscheinungen hervorrufen, dass infolge des Gehaltes an salpetriger Säure primäre Amidogruppen diazotiert und Phenole verbrannt werden. Man verhindert dies durch Alkylierung des angewandten Azofarbstoffes. Die zur technischen Verwendung kommenden Farbstoffe sind zum grössten Teil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist. Die schwachbasischen Amidoazokörper fixieren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden erst zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe in Orthostellung zur Azogruppe in den Kern tritt. Diesen Bedingungen entspricht z. B. das Chrysoidin:

$$C_6H_5 — N_2 — C_6H_3(NH_2)_2.$$

Die seit langer Zeit bekannten Azokörper haben als Farbstoffe erst in den letzten Jahrzehnten eine hohe Bedeutung erlangt; namentlich ist durch die scharlachroten Nüancen die Cochenille fast vom Markt verdrängt worden. Der erste im grösseren Masse zur Verwendung kommende Azofarbstoff war das im Jahre 1867 von Caro und Griess entdeckte Triamidoazobenzol (Phenylenbraun). Aber erst 1876 sehen wir mit dem von Witt entdeckten Chrysoidin die synthetische Darstellung der Azokörper praktisch verwirklicht. Die Mitte der 80er Jahre brachte die direkten Baumwollenfarbstoffe; das Ende derselben die ersten beizenziehenden Azofarben, welche in der Echtwollfärberei und dem Kattundruck zum Ersatz der natürlichen Farbstoffe dienen.

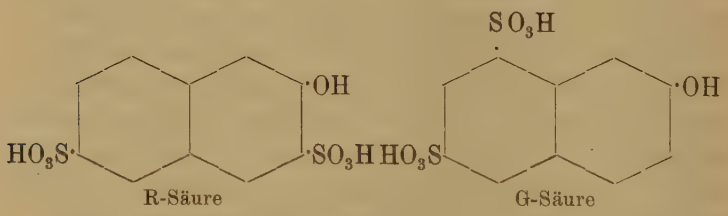
Die technische Darstellung der Azofarbstoffe ist im allgemeinen sehr einfach. Will man Diazokörper mit Phenolen kuppeln, so stellt man erstere zunächst dar, indem man das betreffende Amin in Wasser löst und unter Kühlung mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. Hierauf lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des entsprechenden Phenols einlaufen, wobei man dafür Sorge trägt, dass dieselbe alkalisch bleibt. Nach einiger Zeit wird der Farbstoff ausgesalzen und dann durch

Filterpressen abfiltriert. Schwieriger ist meistens die Kombination von Diazokörpern mit Aminen. Einige vereinigen sich direkt in neutraler wässriger Lösung mit ersteren, wie z. B. Diphenylamin, andere müssen vorher in Weingeist gelöst werden und langsam in die möglichst konzentrierte Lösung des Diazokörpers eingetragen werden. Bei der Darstellung aller Verbindungen, denen die Bildung eines Amidoazokörpers vorangeht, muss ein grosser Ueberschuss des Amins angewandt werden, um die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung zu halten. Erwähnt sei endlich noch die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen, die vielleicht berufen ist, bei der Darstellung derselben eine Rolle zu spielen[1]). Man setzt zu diesem Zwecke Amin, Nitrit und Kuppelungskomponenten gleichzeitig in einem neutralen, bisweilen alkalischen Elektrolyten der anodischen Stromwirkung aus. Unterwirft man ein Amin allein in Gegenwart von Nitrit der anodischen Stromwirkung so entstehen komplizierte Substitutions- und Oxydationsprodukte. Setzt man dagegen dem Elektrolyten schon vor Beginn der Elektrolyse Komponenten zu, die geeignet sind, den intermediär auftretenden Diazokörper zu fixieren, sodass er den anderen zerstörenden Einflüssen entzogen wird, so erreicht man den gewünschten Erfolg. Zum Fixieren sind Phenole als Zusatzstoffe geeignet. Versuche haben gezeigt, dass die Kuppelung des Diazokörpers mit den sauren Komponenten erheblich schneller erfolgt als seine Zersetzung durch die erwähnten Einflüsse. Amine sind bei diesem Prozess als Kuppelungskomponenten nicht verwendbar, da sie selbst der Einwirkung der Nitritionen anheim fallen. Als Kathode kann jedes beliebige Metall dienen, als Anode bewährt sich Platin am besten. Der Kathodenraum wird zweckmässig durch ein Diaphragma vom Anoden-Raum getrennt. Die Stromverhältnisse können sehr wechselnd gewählt werden. 50—600 Ampère pro Quadratmeter Anodenfläche; für

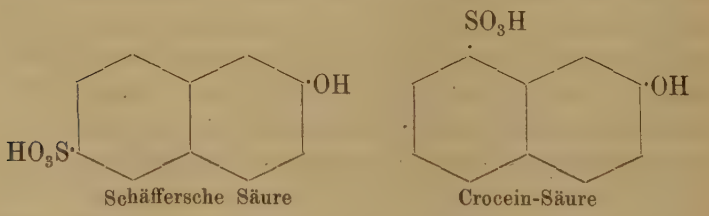
[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 1904, X, 237.

Rührung der Anodenflüssigkeit während des Versuches ist Sorge zu tragen; wichtig ist es, dass nie eine künstliche Erniedrigung der Temperatur erforderlich ist, wie sie für den chemischen Diazotierungsprozess Bedingung ist. Von grosser Bedeutung für die Baumwollfärberei ist auch die Erzeugung der Azofarbstoffe auf der Faser geworden; besonders eignen sich hierzu die unlöslichen Naphtolfarbstoffe; man tränkt hierzu das Gewebe mit einer alkalischen Lösung des betr. Phenols und bringt es sodann in die geeignete Diazolösung.

Alle zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung findenden Körper aufzuführen, würde hier zu weit führen, da fast täglich neue Repräsentanten der Klasse entdeckt werden. Als Kuppelungskörper seien die eine besonders grosse Rolle spielenden Sulfosäuren des α- und β-Naphtols erwähnt. Von allen diesen haben wohl unstreitig die Disulfosäuren R. u. G.[1]) die grösste Wichtigkeit erlangt.



Sulfoniert man β-Naphtol mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei niederer Temperatur, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, die Schäffersche und Croceinsäure:



[1]) D. R. P. 3229.

Diese lassen sich mit Weingeist trennen, da nur die letztere ein darin lösliches Natrium-Salz bildet. Während Croceinsäure beim weiteren Sulfonieren nur G-Säure zu liefern scheint, geht die Schäffersche Säure in ein Gemisch von letzterer mit R-Säure über. Man erhält daher beim höheren Sulfonieren des β-Naphtols ein Gemisch von R- und G-Säure. Dieselben lassen sich in Form ihrer sauren Natriumsalze durch Alkohol trennen. Das Salz der G-Säure ist darin leicht löslich, das der R-Säure fast unlöslich. Die Azofarbstoffe der verschiedenen Naphtolsulfosäuren unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf ihre Nüance.

Azofarbstoffe in denen der Pyridinring enthalten ist, sind bis jetzt nicht bekannt. Wie Markwald[1]) konstatierte, scheint speziell das Verhalten der α- und γ-Amidopyridine dem der aromatischen Verbindungen in gewisser Weise analog zu sein. Sie lassen sich zwar in verdünnten Säuren gelöst überhaupt nicht diazotieren; dagegen gelingt dieses bei ihnen und ihren Derivaten glatt in konzentrierter Schwefelsäure. Nur lässt sich die Diazoverbindung nachher nicht fassen. Giesst man nämlich die Schwefelsäurelösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. Beim Eingiessen in Alkohol erhält man die Aethoxyverbindung, beim Eingiessen in konzentrierte Salzsäure die Chlorverbindung. Die Diazoverbindungen aus α- und γ-Amidopyridinen zeigen somit im grossen ganzen schon in der Kälte das Verhalten, welches man bei den aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösung antrifft; sie sind aber als Durchgangsstadium vielleicht nicht weniger brauchbar als die Letzteren. Durch die grundlegenden Arbeiten, besonders von Ladenburg, dann

---

[1]) Ber. XXVII, 1318.

von Königs u. a. ist es möglich geworden, eine neue Klasse von Amidoverbindungen zu schaffen, welche den Pyridinring in der Seitenkette enthalten, die sogenannten Amidostilbazole, die man durch Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit den Homologen des Pyridins und nachfolgender Reduktion der Nitrogruppe erhält. Es gelang mir, das bereits von Feist[1]) dargestellte p-Nitro-α-Stilbazol zu der entsprechenden Amidoverbindung zu reduzieren. Mit Hilfe des nach dem Verfahren von Ahrens aus rohem β-Picolin gewonnenen γ-Picolins stellte ich das p-Nitro-γ-Stilbazol dar und auch aus diesem die entsprechende Amidoverbindung. Beide so gewonnenen Amidokörper verarbeitete ich auf Azofarbstoffe. Es war interessant zu beobachten, welchen Einfluss der Pyridinring auf die Nüance und Natur des Farbstoffes ausübte, im Vergleich zu demjenigen, der mit denselben Kuppelungskomponenten aus Diazobenzol bereitet ist. Auch die so aus α- bezw. γ-Picolin hervorgehenden Farbstoffe unterscheiden sich durch ihre Nüance. Die Chinolin- und Acridinfarbstoffe enthalten den Pyridinring, welcher hier ohne Zweifel als chromophore Gruppe fungiert. Wie bei allen schwachen Chromophoren wird hier durch den Eintritt auxochromer Gruppen (NH_2) zunächst die gelbe Farbe erzeugt. So erwiesen sich auch die p-Amidostilbazole als schwache gelbe Farbstoffe. Wie vorauszusehen war, verdunkelte der Eintritt des als Chromophor wirkenden Pyridinrings die Nüance des entsprechenden Benzolazofarbstoffes wesentlich. Bei den sich von α- und γ-Picolin ableitenden Azofarbstoffen waren die ersteren dunkler gefärbt.

---

[1]) Ber. XXXIV, 464

Experimenteller Teil.

Reduktion des p-Nitro-α-Stilbazols.

p-Amido-α-Stilbazol.

Zur Darstellung desselben musste ich erst das p-Nitro-α-Stilbazol herstellen. Ich veränderte die von Feist[1]) gegebene Vorschrift dahin, dass ich nicht molekulare Mengen von α-Picolin und p-Nitrobenzaldehyd sondern nur gleiche Teile (je 10 gr.) derselben einschmolz; ausserdem fügte ich etwa die Hälfte des angewandten Picolins frisch geschmolzenes Chlorzink zu und erhitzte 9 Stunden auf 150 bis 160 Grad. Auf diese Weise erhielt ich ein durch Schmieren fast garnicht verunreinigtes Produkt; dieses entfernte ich mit verdünnter Salzsäure aus dem Einschmelzrohr, dampfte die vereinigten Lösungen ein und sammelte das beim Erkalten auskrystallisierende Salz, das offenbar ein Doppelsalz zwischen Chlorzink und salzsaurem α-Stilbazol darstellte. Dieses zerlegte ich durch Kochen mit Natronlauge. Das Stilbazol, welches sich sodann in braunen Krusten abschied, erhielt ich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein. Fünf gr. desselben wurden mit 150 gr. 20prozentiger Salzsäure und 8 gr. granuliertem Zinn in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bis zur Lösung des Zinns (etwa 4 Std.) über einer kleinen Gasflamme gekocht; sodann wurde die Lösung heiss durch

[1]) Ber. XXXIV, 464.

Glaswolle gegossen und vollständig erkalten gelassen. Der gebildete Krystallbrei wurde auf ein Nutschfilter gebracht, die abgesaugten Krystallnadeln mit wenig Salzsäure nachgewaschen und dann getrocknet. Dieses Produkt stellte das Zinndoppelsalz des salzsauren p-Amido-α-Stilbazols dar. Die freie Base gewann ich hieraus in der Weise, dass ich die Lösung desselben in Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigte. Das abgeschiedene Schwefelzinn filtrierte ich ab, verjagte den Schwefelwasserstoff durch Kochen und übersättigte mit Kalilauge. Beim Erkalten schied sich die Base in Klumpen aus. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich dieselbe in kleinen hellgelben Nadeln, die sich an der Luft braun färben. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 138—139°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1014 gr. Substanz lieferten:
0,2956 gr. CO_2
0,0564 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2$	
C 79,51 %	79,50 %
H 6,18 %	6,22 %

Die Base ist in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Salze des p-Amido-α-Stilbazols

Das Zinndoppelsalz ($C_{13}H_{14}N_2Cl_2 + 2SnCl_2$) bildet ein Zwischenprodukt bei der Bereitung des p-Amido-α-Stilbazols. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde dasselbe gereinigt und zeigte sodann den Schmelzpunkt 198 bis 199°.

Analyse: 0,164 gr. Substanz ergaben:
0,0752 gr. SnO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{14}N_2Cl_2 + 2SnCl_2$	
Sn 36,58 %	36,1 %

Das Platindoppelsalz
($C_{13}H_{14}N_2H_2PtCl_6$)
wurde auf die gewöhnliche Weise aus der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid erhalten. Es bildet feine gelbe Nadeln, die sich über 300° erhitzt, zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse: Platinbestimmung:
0,0782 gr. Substanz ergab:
0,0252 gr. Platin

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt 32,16 %	32,22 %

Di-α-Stilbazylthioharnstoff.

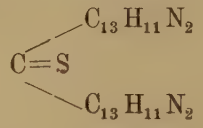
3 gr. p-Amido-α-Stilbazol wurden in Alkohol gelöst, 2 ccm. Schwefelkohlenstoff und etwa 2 gr. Aetzkali hinzugegeben und das Ganze in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 4 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol durch Eindampfen verjagt, bis sich die Flüsssigkeit schwach zu trüben begann. Beim Erkalten krystallisierte der entstandene Thioharnstoff in feinen Nadeln aus. In einfacherer Weise erreichte ich später die Bildung desselben, indem ich, wie in vorstehendem angegeben verfuhr, nur statt des Erhitzens 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen liess; die Ausbeute nach diesem Verfahren war besser als die nach dem ersten. Der erhaltene Körper schmolz bei 180—81°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1348 gr. Substanz lieferten:
0,3662 gr. CO_2
0,0675 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{27}H_{22}N_4S$	
C 74,57 %	74,09 %
H 5,10 %	5,60 %

der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Mit Säuren bildet er Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Seine Konstitutionsformel ist folgende:



Salze des α-Stilbazylthioharnstoffs.

Platindoppelsalz.

$(C_{27}H_{22}N_4S(H_2PtCl_6)_2)$

scheidet sich in gelben Flocken ab auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Thioharnstoffs in verdünnter Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse: Platinbestimmung.

0,103 gr. Substanz lieferten:

0,0322 gr. Platin.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
31,07 % Pt	31,26 % Pt.

α-Stilbazylessigsäureamid.

Zu den nachstehenden Reduktionsversuchen benötigte ich die Acetylverbindung des p-Amido-α-Stilbazols. Ich versuchte dieselbe zunächst durch längeres Erhitzen der Amidoverbindung mit konzentrierterter Essigsäure zu gewinnen; erreichte damit aber keinen guten Erfolg. In leichter Weise erhielt ich den gewünschten Körper nach der folgenden Vorschrift:

3 gr. p-Amido-α-Stilbazol wurden in 10 gr. Wasser und 10 gr. Essigsäureanhydrid gelöst. Nach einigem Stehen erwärmte sich die Mischung. Sie wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht; es schieden sich darauf auf ihrer Oberfläche Oeltropfen ab, die bald fest wurden. Diese wurden abfiltriert und lieferten beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol die reine Acetylverbindung in feinen Nadeln. Diese zeigt den Schmelzpunkt 170 - 171°.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1588 gr. Substanz lieferten:
0,4404 gr. CO_2
0,0869 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}N_2O$	
C 75,57 %	75,64 %
H 5,92 %	6,12 %

Versuche das p-Nitro-α-Stilbazol zum Stilbazol zu reduzieren.

Es lag nahe mit dem p-Nitro-α-Stilbazol die bekannte Ladenburg'sche Reduktionsmethode mit siedendem Alkohol und Natrium zu versuchen, um die entsprechende Piperidinbase, das p-Amido-α-Stilbazolin zu gewinnen. Ich reduzierte 5 gr. des Nitro-Stilbazols mit einem grossen Ueberschuss von Natrium und absolutem Alkohol; es schied sich beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeit ein aromatisch riechender, brauner, fester Körper ab. Die Analyse desselben lieferte jedoch keine brauchbaren Werte. Ich versuchte denselben in der Weise zu reinigen, dass ich ihn in verdünnter Salzsäure löste, und die Lösung etwas eindampfte. Beim Erkalten schieden sich braune Flocken ab, die offenbar das salzsaure Salz der Base darstellten. Ich zerlegte dieselben mit schwacher Kalilauge und erhielt dadurch einen hellbraunen Körper; aber auch die Analyse desselben lieferte keinen auf die zu erwartende Verbindung passenden Wert. Offenbar lagen diese Misserfolge an der leichten Zersetzlichkeit des Stoffes. Da die Hauptschuld derselben der freien Amidogruppe zugeschrieben wurde (auch das m-Nitro-γ-Stilbazolin[1]) liess sich nicht rein erhalten) so beschloss ich einen Versuch mit der Reduktion der vorstehenden Acetylverbindung des Amido-Stilbazols zu machen. Hierzu wäre die Reduktion

[1]) Friedländer, Inaug.-Diss. Breslau 1905.

in alkalischer Lösung nicht geeignet gewesen, da dabei eine Abspaltung der Acetylgruppe eingetreten wäre. Ich versuchte daher mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion zum Ziele zu kommen. Zu dem Zwecke löste ich 5 gr. der Acetylverbindung in 10prozentiger Schwefelsäure. Als Elektroden dienten ein Platinblech und eine Bleiplatte. Die Bleiplatte stand als Kathode in einer porösen Tonzelle, welche sich in einem mit 10prozentiger Schwefelsäure gefüllten Becherglase befand, in welche als Anode ein Platinblech eintauchte. Ich liess 18 Stunden einen Strom von 2,5 Volt und 0,5 Ampère einwirken, erreichte aber damit keinen Erfolg, wie die Analyse der gewonnenen Verbindung ergab. Nun versuchte ich durch Anwendung eines stärkeren Stromes meinen Zweck zu erreichen; aber hierbei schien eine Abspaltung der Acetylgruppe einzutreten; es wurde ein schmieriger Körper erhalten, der sich auf keine Weise reinigen liess, so dass auch der zweite Versuch zu keinem Erfolge führte.

Kondensation von γ-Picolin mit p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitro-γ-Stilbazol.

5 gr. γ-Picolin, nach der Methode von Prof. Ahrens aus rohem β-Picolin gewonnen, wurden mit 5 gr. p-Nitrobenzaldehyd und etwa 4 gr. frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr 9 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine graubraune, bröcklige Masse. Diese wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aus dem Rohr gespült, und die so erhaltene Lösung durch Eindampfung konzentriert. Das Salz, welches sich beim Erkalten ausschied, wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen; die Mutterlauge wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und durch Destillieren mit Wasserdampf das nicht in Reaktion getretene γ-Picolin wiedergewonnen. Das mit Wasser gewaschene salzsaure Salz wurde durch Kochen mit Kalilauge zerlegt. Nach dem Erkalten wurde das in braunen Krusten ausgeschiedene unreine p-Nitro-

γ-Stilbazol gesammelt. Durch 2maliges Umkrystallisieren desselben aus verdünntem Alkohol erhielt man das reine Präparat in feinen gelben Nadeln, die den Schmelzpunkt von 118—119° zeigten. Die Ausbeute betrug gegen 5 gr. Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

0,1084 gr. Substanz ergaben:
0,2742 gr. CO_2
0,0472 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}N_2O_2$	
C 68,97 %	68.99 %
H 4,46 %	4,87 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze. Sie lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, eine Eigenschaft, die es ermöglichte, auch ein bei der Darstellung durch Schmieren stärker verunreinigtes Produkt zu reinigen.

Salze des p-Nitro-γ-Stilbazols.

Das Platindoppelsalz.

($C_{26}H_{22}N_2O_2PtCl_6$)

fällt aus auf Zusatz von Platinchloridlösung zu der Lösung des Stilbazols in Salzsäure und krystallisiert in gelben Nadeln, die bei höherem Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

Analyse: Platinbestimmung:

0,0892 gr. Substanz ergaben:
0,0202 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt 22,60 %	22,65 %

Das Golddoppelsalz.

$(C_{13}H_{10}N_2O_2HAuCl_4)$

scheidet sich in gelben Nadeln ab auf Zusatz von Goldchloridlösung zur Lösung des Stilbazols in Salzsäure.

Analyse: Goldbestimmung:
0,1718 gr. Substanz ergaben:
0,0594 gr. Au

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
34,83 % Au	34,60 %

Salzsaures Salz.

$(C_{13}H_{10}N_2O_2HCl)$

scheidet sich in rötlich-gelben Nadeln ab, wenn man die Lösung des Stilbazols in alkoholischer Salzsäure zur Krystallisation eindampft. Auch durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Stilbazols lässt es sich erhalten. Es schmilzt bei 257—258° unter Schwärzung.

Analyse: Chlorbestimmung:
0,2134 gr. Substanz ergaben:
0,1148 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
13,50 % Cl	13,3 %

Reduktion der p-Nitro-γ-Stilbazols.

p-Amido-γ-Stilbazol.

Zur Darstellung desselben wurden 5 gr. des nach dem vorstehenden Verfahren gewonnenen p-Nitro-γ-Stilbazols mit 150 gr. 20prozentiger Salzsäure und 8 gr. granuliertem Zinn in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bis zur Lösung des Zinns über einer kleinen Gasflamme gekocht; sodann wurde die Lösung heiss durch Glaswolle gegossen und vollständig erkalten gelassen. Der gebildete Krystallbrei wurde auf einem Nutschfilter gesammelt, mit wenig Salzsäure nachgewassen und dann

getrocknet. Das so erhaltene Präparat stellte das Zinndoppelsalz des p-Amido-γ-Stilbazols dar. Um daraus die freie Base zu gewinnen wurde dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das ausgeschiedene Schwefelzinn abfiltriert. Aus der Lösung wurde sodann der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und mit Kalilauge übersättigt. Nach dem Erkalten wurde die in Klumpen ausgeschiedene Base auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man dieselbe in glänzenden, hellgelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 138—139° zeigten. Bei der Reduktion war wie bei der entsprechenden α-Verbindung die Doppelbindung der bei der Kondensation zusammengeschlossenen CH-Gruppen ungelöst geblieben, wie die Analyse ergab; es entsprach dies der bei der Darstellung des p-Amido-Methyl-α-Stilbazols[1]) gemachten Beobachtung.

Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

0,1224 gr. Substanz ergaben:
0,3576 gr. CO_2
0,0610 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2$	
C 79,51 %	79,68 %
H 6,18 %	5,58 %

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit den Säuren bildet sie Salze, mit den Salzen der Schwermetalle Doppelverbindungen.

Salze des p-Amido-γ-Stilbazol.

Das salzsaure Salz.

$(C_{13}H_{12}N_2(HCl)_2)$

krystallisiert in feinen rotgelben Nadeln aus der durch Eindampfen stark konzentrierten Lösung des p-Amido-

[1]) Knick, Inaug.-Diss. 1902.

γ-Stilbazols in alkoholischer Salzsäure; es schmilzt unter Schwärzung bei 257—258° und erweist sich als schwacher, gelber Farbstoff.

Analyse: Chlorbestimmung:

0,21 gr. Substanz ergaben:
0,2216 gr. AgCl

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
26,35 % Cl	26,09 %

Das Zinndoppelsalz.

$(C_{13}H_{14}N_2Cl_2 + 2SnCl_2)$

wurde als Zwischenprodukt bei der Bereitung des p-Amido-γ-Stilbazols erhalten. Das aus Wasser umkrystallisierte Salz zeigt den Schmelzpunkt 198—199°.

Analyse: Zinnbestimmung:

0,3182 gr. Substanz ergaben:
0,1469 gr. SnO_2

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
36,58 % Zinn	36,35 %

Das Platindoppelsalz.

$(C_{13}H_{14}N_2H_2PtCl_6)$

scheidet sich in bräunlich-gelben Nadeln ab, auf Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung des p-Amido-γ-Stilbazols. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1427 gr. Substanz ergaben:
0,0462 gr. Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
32,16 % Pt	32,38 %

Di-γ-Stilbazylthioharnstoff.

Derselbe wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende α-Verbindung gewonnen. 3 Gramm p-Amido-γ-Stilbazol wurden in Alkohol gelöst, 2 ccm. Schwefelkohlenstoff und ein Stück Aetzkali hinzugeben und das Ganze 12 Std.

stehen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol durch Eindampfen verjagt, bis sich die Elüssigkeit schwach zu trüben begann. Beim Erkalten krystallisierte der entstandene Thioharnstoff in feinen Nadeln aus. Er zeigt den Schmelzpunkt 195—196° Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1192 gr. Substanz lieferten:
0.3246 gr. CO_2
0,0584 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{27}H_{22}N_4S$	
C 74,57 %	74,27 %
H 5,10 %	5,48 %

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Mit Säuren bildet sie Salze mit den Salzen der Schwermetalle Doppelsalze.

Platindoppelsalz.

$(C_{27}H_{22}N_4S(H_2PtCl_6)_2)$

wurde in der üblichen Weise dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1405 gr. Substanz ergaben:
0,0438 gr. Pt

Berechnet f. ob. Formel:	Gefunden:
31,07 % Pt	31,17 %

Azofarbstoffe aus p-Amido-α-Stilbazol.

DieDarstellung dieserKörper erfolgte durchDiazotieren des p-Amido-α-Stilbazols und Kuppelung mit geeigneten Stoffen. Ausser den unten angeführten Farbstoffen wurden noch Versuche angestellt mit: β-Naphtoldisulfosäure G, Salicylsäure, Dimethylanilin, Sulfanilsäure. Auch der umgekehrte Weg, das p-Amido-α-Stilbazol mit diazotierter Sulfanilsäure zu kuppeln, wurde versucht. Alle diese Versuche ergaben

positive Resultate; doch zeichneten sich die erhaltenen Farbstoffe alle durch grosse Unlöslickeit und schlechte Krystallisationsfähigkeit aus, so dass es nicht gelang, sie analysenrein zu bekommen. Sie wären am besten als Farbstoffe zu verwerten, die man auf der Faser entwickelt. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch den Pyridinring befähigt mit Säuren Salze zu bilden; diese basische Eigenschaft behalten sie auch, wenn sie Phenolgruppen enthalten. Sie zeigen eine dunklere Nüance als die mit denselben Kuppelungskomponenten aus Diazobenzol bereiteten Farbstoffe. Färbeversuche wurden mit Seide, Wolle, gewöhnlicher Baumwolle und mit Tannin und Brechweinstein behandelter Baumwolle angestellt.

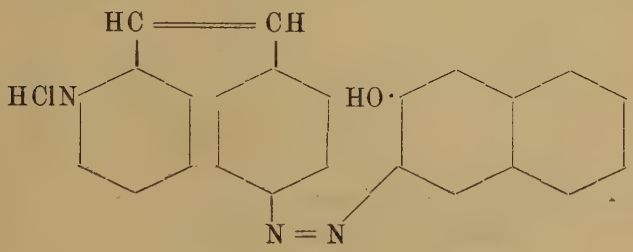
Diazotierung des p-Amido-α-Stilbazolchlorids.

1,7 gr. des Zinndoppelsalzes des p-Amido-α-Stilbazols wurden in 50 gr. Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das abgeschiedene Zinnsulfür abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Aus der so erhaltenen Lösung des salzsauren p-Amido-α-Stilbazols wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt und nach dem Erkalten allmählich unter Kühlung 2 gr. 10%ige Natriumnitritlösung hinzugegeben. Der Zusatz von Salzsäure erübrigte sich, da durch das Zersetzen des Zinnsalzes mit Schwefelwasserstoff gerade die nötige Menge freie Salzsäure entstand. Die so erhaltene Lösung des p-Diazo-α-Stilbazolchlorids diente zur Darstellung der nachfolgenden Azofarbstoffe.

Salzsaures Salz des α-Stilbazol-p-Azo-β-Naphtols.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 0,4 gr. β-Naphtol in Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung die nach vorstehender Vorschrift bereitete α-Diazolösung hinzugegeben. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, der sich abscheidende Farbstoff gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Reinigung

desselben war schwierig, da er sich nur mit Mühe umkrystallisieren liess; schliesslich gelang dies durch Auflösen in heissem, 90%igem Alkohohl; beim Eindampfen der Lösung schied sich der Farbstoff in rotbraunen Blättchen ab, die bei 252—253° schmolzen. Nach seiner Bildung kommt dem Körper die folgende Konstitutionsformel zu:



Analyse:

0,1104 gr. Substanz lieferten:
0,2884 gr. CO_2
0,0492 gr. H_2O

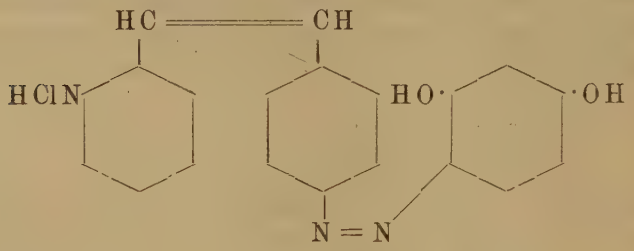
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{18}N_3OCl$	
C 71,19 %	71,25 %
H 4,65 %	4,99 %

Der Farbstoff ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich in verdünntem und reinen Alkohol. Seine Lösung färbt Seide, Wolle, gewöhnliche und gebeizte Baumwolle rot. Wie das Benzol-Azo-β-Naphtol zeigt er keinen Phenolcharakter, insofern er in Alkalien unlöslich ist.

Salzsaures Salz des α-Stilbazol-p-azo-Resorcins.

0,3 gr. Resorcin wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und zu ihr langsam α-Diazolösung hinzugegeben. Nach einiger Zeit wurde mit Salzsäure angesäuert und der in Flocken ausgeschiedene

Farbstoff abfiltriert. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete so ein braunes Pulver. Seiner Bildung gemäss kommt ihm die folgende Konstitutionsformel zu.



Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0899 gr. Substanz lieferten:
0,2116 gr. CO_2
0,0401 gr. H_2O

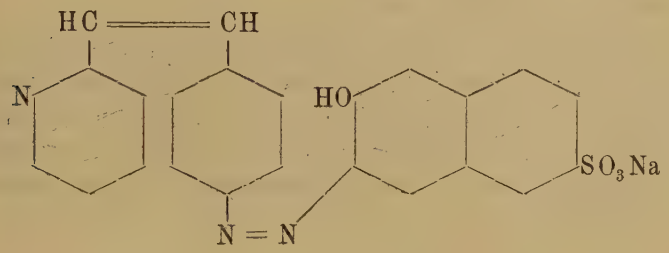
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{19}H_{16}N_3O_2Cl)$	
C 64,46 %	64,19 %
H 4,56 %	4,99 %

Der Farbstoff ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol mit gelbbrauner Farbe; in Natronlauge löst er sich mit roter Farbe, zeigt demnach Phenolcharakter. Seine Lösung färbt Seide und Baumwolle gelbbraun, Wolle und gebeizte Baumwolle kaffeebraun.

Natriumsalz der α-Stilbazol-p-azo-β-Naphtol-Monosulfosäure.

0,6 gr. β-Naphtolmonosulfosäure sogen. Schäffersche oder β-Säure wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und die nach der vorangegangenen Vorschrift bereitete p-Diazo-α-Stilbazollösung langsam hinzugegeben. Der entstehende Farbstoff schied sich nach einigem Stehen in roten Flocken ab; er wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es bot grosse Schwierigkeiten denselben

analysenrein zu erhalten; schliesslich gelang dies auf folgende Weise: der erhaltene Farbstoff wurde in einer grossen Menge 90prozentigen Alkohols (ca. 300 ccm.) heiss gelöst, die Lösung filtriert und in einer Glasschale auf etwa 15 ccm. eingedampft. Dabei schied sich der Farbstoff in grünen metallisch glänzenden Blättchen ab, die sich durch die Analyse als rein erwiesen. Die Konstitution des Farbstoffes veranschaulicht folgende Formel:



Analyse: Natriumbestimmung.
0,1047 gr. Substanz ergaben:
0,0163 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{16}N_3SO_4Na$	
5,08 % Na	5,05 %

Der Farbstoff löst sich nur wenig in kochendem Wasser, leichter löslich ist er in verdünntem und reinem Alkohol. Seine Lösung färbt Seide, Wolle, sowie gewöhnliche und gebeizte Baumwolle hellrot.

Di-Natriumsalz der α-Stilbazol-p-azo-β-Naphtol-Disulfosäure.

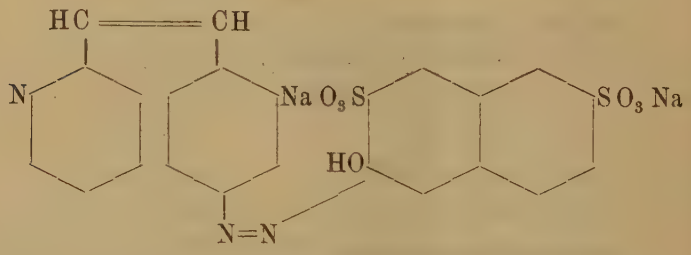
0,8 gr. β-Naphtoldisulfosäure sogen. R-Säure wurden in überschüssiger Natronlauge heiss gelöst; nach dem Erkalten wurde zu dieser Lösung die nach der voranstehenden Vorschrift bereitete α-Diazolösung langsam hinzugegeben; nach einigem Stehen wurde eine genügende Menge Kochsalz zugefügt, der sich ausscheidende Farbstoff abfiltriert, abgesaugt und getrocknet. Nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 Teil Wasser, 2 Teile 90 % Alkohol) bildete der Farbstoff braunrote, grünschillernde Blättchen, deren Analyse folgende Werte ergab:

0,0997 gr. Substanz lieferten:
0,0252 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{15}N_3S_2O_7Na_2$	
8,3 % Na	8,20 %

Der Farbstoff löst sich in kaltem, wie in heissem Wasser mit violetter Farbe. In Alkohol ist er nur sehr wenig löslich; seine Lösung färbt Seide, Wolle, gewöhnliche Baumwolle rot mit einem Stich ins bläuliche; gebeizte Baumwolle violett. Die Konstitutionsformel des Körpers ist folgende:



Azofarbstoffe aus p-Amido-β-Stilbazol.

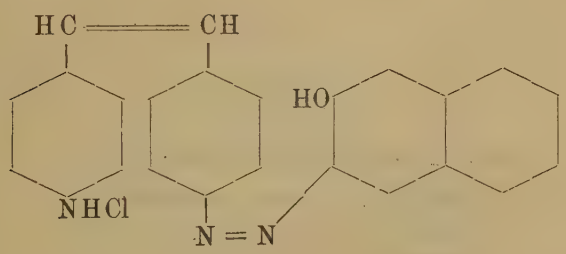
Dieselben wurden in analoger Weise dargestellt, wie die Farbstoffe aus α-Stilbazol mit Benutzung von p-Diazo-γ-Stilbazollösung. Auch wurden ausser den unten angeführten Körpern Versuche mit β-Naphtoldisulfosäure G, Salicylsäure, Dimethylanilin und Sulfanilsäure gemacht. Die Reindarstellung dieser Körper scheiterte ebenfalls an der schlechten Löslichkeit bezüglich Krystallisierbarkeit der erhaltenen Farbstoffe. Sie zeigen dieselben Eigenschaften wie die aus der α-Verbindung dargestellten, nur ist die Nüance im allgemeinen etwas heller.

Diazotieren des p-Amido-γ-Stilbazolchlorids.

1,7 gr. des Zinndoppelsalzes des p-Amido-γ-Stilbazols wurden in 50 gr. Wasser gelöst, das abgeschiedene Zinnsulfür abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Aus der so bereiteten Lösung des salzsauren p-Amido-γ-Stilbazols wurde durch Kochen der Schwefelwasserstoff verjagt und nach dem Erkalten allmählich unter Kühlung 2 gr. 10prozentige Natriumnitritlösung hinzugegeben. Der Zusatz von Salzsäure erübrigte sich, da durch das Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gerade die nötige Menge freie Salzsäure entstand. Beim Diazotieren nahm die anfangs gelbe Flüssigkeit eine hellere Farbe an. Die so erhaltene Lösung des p-Diazo-γ-Stilbazolchlorids diente zur Darstellung der nachfolgenden Azofarbstoffe.

Salzsaures Salz des γ-Stilbazol-p-azo-β-Naphtols.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 0,4 gr. β-Naphtol in Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung die nach voranstehender Vorschrift bereitete γ-Diazolösung allmählich hinzugegeben. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, der sich abscheidende Farbstoff gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heissem 90prozentigen Alkohol wurde er rein erhalten und bildete braune Blättchen, die bei 257—258° schmolzen. Nach seiner Bildung kommt dem Körper folgende Konstitutionsformel zu.



Analyse:

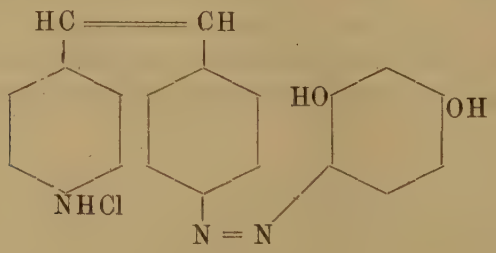
0,1185 gr. Substanz lieferten:
0,308 gr. CO_2
0,0535 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{18}N_3OCl$	
C 71,19 %	70,89
H 4,68 %	5,07

Der Farbstoff ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol. Seine Lösung färbt Seide, Wolle gewöhnliche und gebeizte Baumwolle rot.

Salzsaures Salz des γ-Stilbazol-p-azo-Resorcins.

0,3 gr. Resorcin wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, und zu ihr γ-Diazolösung hinzugegeben. Nach einiger Zeit wurde mit Salzsäure angesäuert und der in Flocken ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert; derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete ein braunes Pulver seiner Bildung gemäss kommt ihm die folgende Konstitutionsformel zu:



Die Analyse ergab folgende Werte:

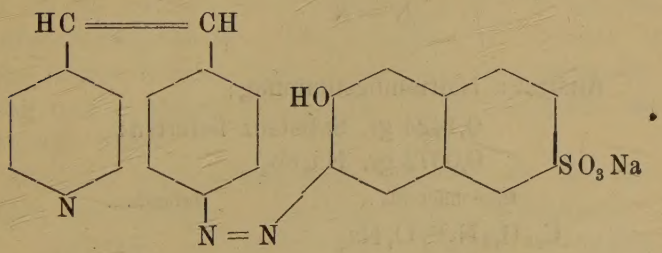
0,1500 gr. Substanz lieferten:
0,3526 gr. CO_2
0,0666 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{16}N_3O_2Cl$	
C 64,46 %	64,11 %
H 4,56 %	4,98 %

Der Farbstoff ist mit gelbrauner Farbe in heissem Wasser löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol sowie in Natronlauge. Seine Lösung erzeugt auf Seide, gewöhnlicher und gebeizter Baumwolle eine gelbbraune, auf Wolle eine gelbe Farbe.

Natriumsalz der γ-Stilbazol-p-azo-β-Naphtol-Monosulfosäure.

0,6 gr. β-Naphtal-Monosulfosäure sogen. Schäffersche oder β-Säure wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst, und die nach der vorangegangenen Vorschrift bereitete p-Diazo-γ-Stilbazollösung hinzugegeben. Der entsprechende Farbstoff schied sich nach einigem Stehen in roten Flocken ab; er wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete so rote Blättchen. Seine Konstitution wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Analyse: Natriumbestimmung.

0,1269 gr. Substanz lieferten:

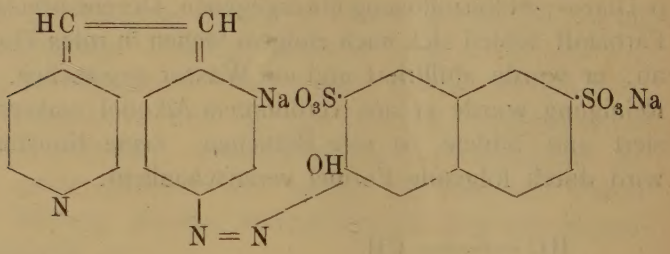
0,0184 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{16}N_3SO_4Na$	
5,1 % Na	4,7 %

Der Farbstoff ist in kochendem Wasser etwas löslich, leichter löslich in verdünntem und reinem Alkohol, seine Lösung färbt Seide, Wolle, gewöhnliche wie gebeizte Baumwolle hellrot.

Di-Natriumzalz der γ-Stilbazol-p-azo-β-Naphtoldisulfosäure.

0,8 gr. β-Naphtoldisulfosäure (R-Säure) wurden in überschüssiger Natronlauge heiss gelöst. Nach dem Erkalten wurde zu dieser Lösung die nach der voranstehenden Vorschrift bereitete γ-Diazolösung langsam hinzugegeben. Nach einiger Zeit wurde eine genügende Menge Kochsalz hinzugefügt, und der sich ausscheidende Farbstoff abfiltriert. Derselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und bildete so rotbraune, grünschillernde Blättchen. Seiner Bildung gemäss ist seine Konstitutionsformel die folgende:



Analyse: Natriumbestimmung:

0,1424 gr. Substanz lieferten:
0,0372 gr. Na_2So_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{15}N_3S_2O_7Na_2$	
8,30 % Na	8,47 %

Der Farbstoff ist in kaltem wie in warmem Wasser mit violetter Farbe löslich; seine Lösung erzeugt auf Seide, Wolle, gewöhnlicher und gebeizter Baumwolle rote, blaustichige Färbungen.

Lebenslauf.

Ich, Reinhold Baumert, evangelischer Konfession, bin am 13. April 1875 zu Schweidnitz geboren als Sohn des verstorbenen Mühlenbesitzers Paul Baumert und seiner Ehefrau Agnes geb. Schröer.

Vom sechsten Jahre ab besuchte ich zunächst drei Jahre lang die Mittelschule meiner Heimatstadt und sodann das Gymnasium derselben bis Prima. Hierauf schlug ich die Apothekerlaufbahn ein und beendete dieselbe, indem ich nach einem Studium von drei Semestern an der Universität zu Berlin im Mai 1901 die pharmazeutische Staatsprüfung bestand. Nachdem ich noch ein weiteres Semester in Berlin Chemie studiert hatte, bekleidete ich von Oktober 1901 bis Ende Mai 1903 eine Stelle als Privatassistent von Herrn Professor Johnson an der Universität zu Habana auf Cuba und bestand während dieser Zeit die dortige Staatsprüfung als Apotheker. Nach einigem Aufenthalt in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika kehrte ich im Herbst desselben Jahres nach Deutschland zurück und studierte an der Universität zu Breslau ein Semester lang Chemie. Michaeli 1904 bestand ich als Extraner an der Oberrealschule zu Gleiwitz das Abiturientenexamen. Hierauf wurde ich wieder in Breslau immatrikuliert, bestand die chemische Verbandsprüfung und vollendete in den drei letzten Semestern die vorliegende Arbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

Ahrens, Baumgartner, Engler, Fischer, Freudenthal, Ladenburg, Lummer, Pax, Schumann, Thoms, Warburg.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen ergebenen Dank aus.